

EPO-EG 1 29. 12. 2004

29. 12. 2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 07 JAN 2005

WIPO

PCT

# Ministero delle Attività Produttive

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 002207.**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

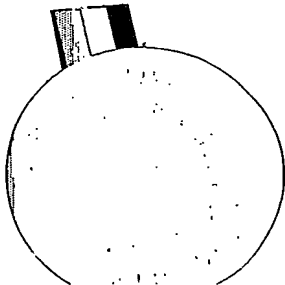
10 DIC. 2004  
ROMA li.....

IL FUNZIONARIO

*Giampietro Carlotto*

*Giampietro Carlotto*

BEST AVAILABLE COPY



# MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)  
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

2003A002207



## A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	ENI S.p.A		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3 00905811006
INDIRIZZO COMPLETO	A4	P.LE E. MATTEI, 1 - ROMA		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	SNAMPROGETTI S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3 00778450155
INDIRIZZO COMPLETO	A4	V.LE A. DE GASPERI, 16 - SAN DONATO MILANESE		

## B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE  
INDIRIZZO  
CAP/ LOCALITA'/PROVINCIA

B0 (D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE )

B1  
B2  
B3

## C. TITOLO

C1 PROCEDIMENTO INTEGRATO PER LA CONVERSIONE DI CARICHE CONTENENTI CARBONE IN PRODOTTI LIQUIDI



## D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE )

COGNOME E NOME	D1	DELBIANCO Alberto
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	MONTANARI Romolo
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	PANARITI Nicoletta
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	ROSI Sergio
NAZIONALITA'	D2	

## E. CLASSE PROPOSTA

SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
E1 C	E2 10	E3 L	E4	E5

## F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	TIPO	F2
NUMERO DOMANDA	F3	DATA DEPOSITO	F4
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	TIPO	F2
NUMERO DOMANDA	F3	DATA DEPOSITO	F4
G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI	G1		
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	Mandatario: Salvatore BORDONARO		

# MODULO A (2/2)

## I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO E NOME;	I1	445BM BORDONARO Salvatore; 495 CAVALIERE Giambattista
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	ENITECNOLOGIE S.p.A.
INDIRIZZO	I3	Via F. Maritano, 26
CAP/ LOCALITA'/PROVINCIA	I4	20097 - SAN DONATO MILANESE
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	

## M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N. Es. ALL.	N. Es. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	1		41
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE)	1		1
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1		
DOCUMENTI DI PRIORITA' CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0		
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0		

(SI/NO)

LETTERA D'INCARICO

PROCURA GENERALE

RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE

SI (n.3)

IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

ATTESTATI DI VERSAMENTO

FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI) DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)  
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO? (SI/NO)

Euro

A X

SI

NO

DUECENTONOVANTUNO/80.-

D

F

DATA DI COMPILAZIONE

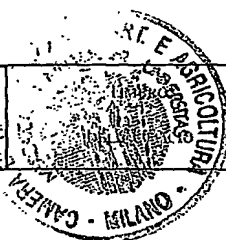
12/11/2003

FIRMA DEL/DEI  
RICHIEDENTE/I

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

## VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	2003A002207		
C.C.I.A.A. DI	MILANO		COD. 15
IN DATA	14 NOV. 2003	, IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO	
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N.	00	FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.	
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE			
IL DEPOSITANTE	L'UFFICIALE ROGANTE		
Marta Berti	CORTONESI MAURIZIO		



# FOGLIO AGGIUNTIVO MODULO A

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N° **MI 2003A0022074**

FOGLIO AGGIUNTIVO N. **1**  
DI TOTALI: **2**

## RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	ENITECNOLOGIE S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD.FISCALE PARTITA IVA	A3 07562850151
INDIRIZZO COMPLETO	A4	VIA F. MARITANO, 26 - 20097 SAN DONATO MILANESE		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			

## D. INVENTORE/I DESIGNATO/I

COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITÀ	D2	

## F. PRIORITÀ

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO <i>[Signature]</i>				

# PROSPETTO MODULO A

## DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA: **2003A002207** DATA DI DEPOSITO: **14 NOV. 2003**

**A. RICHIEDENTE/I** COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO:  
 ENI S.p.A. - P.LE E. MATTEI, 1 - ROMA  
 SNAMPROGETTI S.p.A. - V.LE A. DE GASPERI, 16 - SAN DONATO MILANESE  
 ENITECNOLOGIE S.p.A. - VIA F. MARITANO, 26 - SAN DONATO MILANESE

**C. TITOLO**  
 PROCEDIMENTO INTEGRATO PER LA CONVERSIONE DI CARICHE CONTENENTI CARBONE IN PRODOTTI LIQUIDI



SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
C	10	L		

**E. CLASSE PROPOSTA**

**O. RIASSUNTO**

Procedimento integrato per la conversione di cariche contenenti carbone in prodotti liquidi mediante l'impiego congiunto di almeno le seguenti sette unità di processo: liquefazione carbone (CL), flash o distillazione del prodotto ottenuto da liquefazione (F), estrazione con solvente per rimuovere ceneri (SDAsh), distillazione per separare solvente (RS), idroconversione con catalizzatori in fase slurry (HT), distillazione oppure flash del prodotto ottenuto dalla idroconversione (D), deasfaltazione con solvente (SDA) comprendente i seguenti stadi:

- invio della carica contenente carbone ad uno o più stadi di liquefazione diretta del carbone (CL) in presenza di un opportuno catalizzatore di idrogenazione;
- invio della corrente contenente il prodotto ottenuto dalla reazione di liquefazione del carbone ad uno o più stadi di flash o di distillazione (F) ottenendo una corrente gassosa ed una corrente liquida;
- invio della corrente liquida ad uno stadio di estrazione con solvente (SDAsh) mediante cui si ottiene una corrente insolubile costituita dalla materia minerale presente nella carica e dal carbone non reagito e da una corrente liquida costituita dal carbone liquefatto ottenuto e dal solvente usato;
- invio della corrente liquida costituita dal carbone liquefatto e dal solvente usato ad uno o più stadi di distillazione in modo da separare sostanzialmente il solvente contenuto nella corrente liquida, il quale viene riciclato allo stadio di estrazione con solvente (SDAsh);
- miscelamento della corrente liquida costituita sostanzialmente dal carbone liquefatto e di almeno parte della corrente contenente asfalteni ottenuta nell'unità di deasfaltazione con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento (HT) immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e H<sub>2</sub>S;
- invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad uno o più stadi di distillazione o di flash (D) mediante i quali vengono separate le diverse frazioni provenienti dalla reazione di idrotrattamento;
- invio di almeno parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash, contenente catalizzatore in fase dispersa, ricco in solfuri metallici prodotti per demetallazione della carica ed eventualmente coke, alla zona di deasfaltazione (SDA) in presenza di solventi, eventualmente alimentata anche da almeno una frazione della corrente liquida costituita sostanzialmente dal carbone liquefatto, ottenendo due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra contenente asfalteni.

**P. DISEGNO PRINCIPALE**

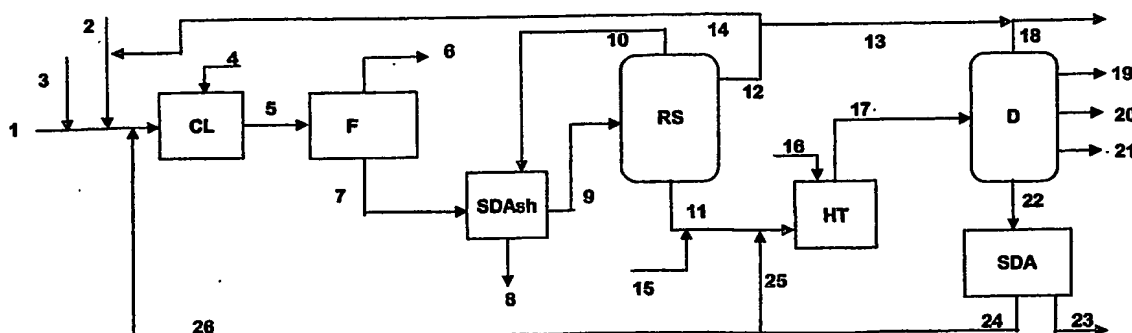


Fig. 1

FIRMA DEL / DEI  
 RICHIEDENTE / I

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

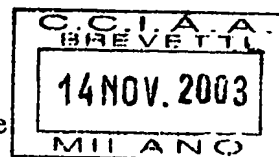
18

“PROCEDIMENTO INTEGRATO PER LA CONVERSIONE DI CARICHE  
CONTENENTI CARBONE IN PRODOTTI LIQUIDI”

ENI S.p.A., P.le Enrico Mattei 1, Roma

SNAMPROGETTI S.p.A.-Via De Gasperi 16-20097-S.Donato Milanese

ENITECNOLOGIE S.p.A.-Via Maritano 26-20097-S.Donato Milanese



Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento integrato per la conversione di cariche contenenti carbone in prodotti liquidi.

E' noto che la liquefazione diretta del carbone si basa su trattamenti idrogenanti che portano all'aumento del rapporto idrogeno/ carbonio da 0.7-0.8 a valori superiori all'unità e tipici delle miscele idrocarburiche di origine petrolifera.

Si tratta di una demolizione parziale, in condizioni idrogenanti, della struttura organica del carbone. Accanto ai prodotti liquidi si formano anche gas e solidi, in quantità che sono funzione della carica trattata, delle condizioni operative e del tipo di processo.

In generale la liquefazione si basa su una reazione essenzialmente termica che porta alla formazione di radicali che vengono stabilizzati dall'idrogeno, il quale ha la funzione di impedire la loro retrogradazione a dare grosse molecole meno reattive, e su una idrogenazione catalitica che riduce la complessità molecolare spezzando i legami tra alcuni atomi di carbonio ed altri atomi di carbonio, ossigeno, azoto e zolfo.

Queste due reazioni possono essere condotte in un solo stadio o in due stadi separati.

I risultati sono comunque la rottura delle strutture idrocarburiche più

M 200 3 A 0 0 2 207

complesse, accompagnata dalla riduzione, o in casi appropriati, dall'eliminazione di ossigeno, azoto e zolfo sotto forma di acqua, ammoniaca e idrogeno solforato.

Le reazioni vengono condotte in presenza di solvente, solitamente prodotto nel processo stesso. Il solvente ha un ruolo essenziale nella trasformazione, in quanto capace di estrarre i prodotti ricchi di idrogeno e solubilizzare le molecole complesse che si formano per effetto termico e in quanto in grado di facilitare la reazione con l'idrogeno come trasferitore e donatore. Il solvente ideale deve avere quindi alto potere solvente (e quindi essere costituito da una struttura fortemente aromatica per affinità col tipo di soluto) e buone caratteristiche di donatore di idrogeno (e quindi essere facilmente idrogenabile e cedere altrettanto facilmente l'idrogeno ricevuto al carbone).

Dai processi di liquefazione si possono ottenere prodotti che vanno dal carbone raffinato, ancora solido a temperatura ambiente, a basso tenore di zolfo e ceneri, fino a prodotti liquidi leggeri come la benzina. Nel primo caso si hanno i rendimenti energetici e le rese ponderali più elevati; all'aumentare della severità dell'idrogenazione, quando diventano sempre più rilevanti le reazioni di hydrocracking, migliora la qualità del prodotto liquido ma diminuiscono le rese.

Gli approcci finora seguiti alla liquefazione del carbone a prodotti medi/leggeri possono essere sinteticamente e schematicamente rappresentati dalle due seguenti linee di processo:

- liquefazione ad alta severità in un solo stadio;
- liquefazione a più stadi con diverso grado di severità.

Nel primo caso la reazione termica e quella catalitica avvengono in un solo

JP

reattore, in una condizione di compromesso tra le diverse condizioni ottimali per le due reazioni: si realizza solitamente un severo hydrocracking, con ottenimento di prodotti distillabili con notevole vantaggio nella delicata e onerosa separazione tra liquidi e solidi non reagiti, che può avvenire per "vacuum flash".

Uno svantaggio è però rappresentato da un'elevata produzione di gas, prodotto non desiderato, con conseguente notevole consumo di idrogeno.

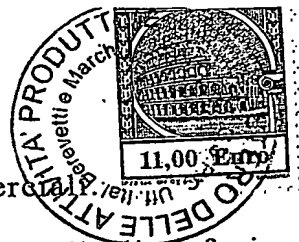
Operando con uno schema a più stadi, si può lavorare in condizioni ottimali per le singole reazioni, termica e catalitica (in particolare il primo stadio di liquefazione può essere condotto a bassa severità realizzando la trasformazione del carbone in un estratto liquido, con basse produzioni di gas per la scarsa entità delle reazioni di hydrocracking); ma essendo i prodotti nella massima parte non distillabili, si deve ricorrere ad una separazione solido/liquido più complessa della distillazione sotto vuoto, come un trattamento con antisolvente o una filtrazione.

Infine, dopo la separazione solido/liquido, l'estratto viene sottoposto a un successivo stadio di hydrocracking in condizioni catalitiche controllate, per alleggerire i prodotti.

Il vantaggio complessivo risulta da un miglior utilizzo dell'idrogeno, con un consumo globale inferiore e da una più elevata flessibilità del processo, risultante in una maggiore possibilità di scelta nello spettro dei prodotti.

Indipendentemente dal fatto di condurre la liquefazione del carbone in uno o più stadi, i liquidi di carbone ottenuti devono essere pesantemente riprocessati con unità di trattamento ad hoc (hydrocracking effettuati con tecnologie convenzionali), poiché molto aromatici, ricchi in azoto, zolfo e ad alta





densità, per generare distillati aventi caratteristiche commerciali. E' stato ora trovato che sottoponendo tali liquidi ottenuti dalla liquefazione del carbone a determinati ulteriori processi di conversione mediante trattamenti idrogenanti già utilizzati per la conversione di greggi pesanti o residui di distillazione si possono massimizzare le rese di conversione a distillati DAO.

I processi idrogenanti per la conversione di greggi pesanti o residui di distillazione consistono nel trattare la carica in presenza di idrogeno e di opportuni catalizzatori.

Le tecnologie di idroconversione attualmente in commercio utilizzano reattori a letto fisso o ebullato ("ebullated bed") ed impiegano catalizzatori generalmente costituiti da uno o più metalli di transizione (Mo, W, Ni, Co, etc.) supportati su silice/allumina (o materiale equivalente).

Le tecnologie a letto fisso presentano notevoli problemi nel trattare cariche particolarmente pesanti contenenti alte percentuali di eteroatomi, metalli ed asfalteni, in quanto tali contaminanti portano ad una rapida disattivazione del catalizzatore.

Per trattare tali cariche, sono state sviluppate e commercializzate tecnologie a letto ebullato, le quali forniscono prestazioni interessanti, ma risultano complesse e costose.

Le tecnologie di idrotrattamento operanti con catalizzatori in fase dispersa possono costituire un'attraente soluzione agli inconvenienti che si riscontrano nell'uso delle tecnologie a letto fisso od ebullato. I processi slurry infatti uniscono il vantaggio di un'ampia flessibilità sulla carica a prestazioni elevate in termini di conversione e upgrading, risultando, almeno in linea di principio,

più semplici dal punto di vista tecnologico.

Le tecnologie slurry sono caratterizzate dalla presenza di particelle di catalizzatore aventi dimensioni medie molto piccole ed efficacemente disperse nel mezzo: per questo motivo i processi di idrogenazione risultano più facili ed efficienti in ogni punto del reattore. La formazione di coke viene notevolmente ridotta e l'upgrading della carica risulta elevato.

Il catalizzatore può essere introdotto come polvere di dimensioni sufficientemente ridotte oppure come precursore oleosolubile. In quest'ultimo caso la forma attiva del catalizzatore (generalmente il solfuro del metallo) si forma in-situ per decomposizione termica del composto utilizzato, durante la reazione stessa oppure previo opportuno pretrattamento.

I costituenti metallici dei catalizzatori dispersi sono generalmente uno o più metalli di transizione (preferibilmente Mo, W, Ni, Co o Ru). Il molibdeno ed il tungsteno presentano prestazioni decisamente più soddisfacenti del nichel, del cobalto o del rutenio ed ancora di più del vanadio e del ferro (N. Panariti et al., Appl. Catal. A: Gen. 2000, 204, 203).

L'utilizzo di catalizzatori dispersi, pur risolvendo la maggior parte dei problemi elencati per le tecnologie precedentemente descritte, tuttavia presenta degli inconvenienti legati soprattutto al ciclo di vita del catalizzatore stesso ed alla qualità dei prodotti ottenuti.

La modalità di utilizzo di tali catalizzatori (tipologia dei precursori, concentrazione, etc.) ha infatti una notevole rilevanza sia dal punto di vista economico che da quello dell'impatto ambientale.

Il catalizzatore può essere utilizzato a bassa concentrazione (poche centinaia di ppm) in assetto "once-through", ma in questo caso l'upgrading dei prodotti

di reazione risulta generalmente insufficiente (A. Delbianco et al., Chemtech, November 1995, 35). Operando con catalizzatori molto attivi (ad esempio molibdeno) e con concentrazioni superiori di catalizzatore (migliaia di ppm di metallo), la qualità del prodotto ottenuto diventa decisamente migliore, ma risulta indispensabile effettuare il riciclo del catalizzatore.

Il catalizzatore in uscita dal reattore può essere recuperato per separazione dal prodotto ottenuto dall'idrotrattamento (preferibilmente dal fondo della colonna di distillazione a valle del reattore) mediante metodi convenzionali quali ad esempio decantazione, centrifugazione o filtrazione (US-3240718; US-4762812). Parte di detto catalizzatore può venire riciclata al processo di idrogenazione senza ulteriore trattamento. Tuttavia, il catalizzatore recuperato adottando i procedimenti di idrotrattamento noti possiede normalmente una attività ridotta rispetto al catalizzatore fresco cosicchè risulta necessario un opportuno stadio di rigenerazione al fine di ripristinare l'attività catalitica e riciclare almeno parte di detto catalizzatore al reattore di idrotrattamento. Inoltre, dette procedure di recupero del catalizzatore sono costose oltre che estremamente complesse dal punto di vista tecnologico.

Tutti i processi di idroconversione appena descritti consentono di raggiungere livelli di conversione più o meno elevati a seconda della carica e del tipo di tecnologia utilizzata generando comunque un residuo non convertito al limite di stabilità, che chiameremo tar, che, a seconda dei casi, può variare dal 15 al 85% della carica iniziale. Tale prodotto viene utilizzato per produrre olio combustibile, bitumi o può essere impiegato come carica nei processi di gassificazione.

Per aumentare il livello complessivo di conversione dei processi di cracking di

8

residui sono stati proposti schemi che prevedono il riciclo di quote più o meno significative del tar nell'unità di cracking. Nel caso dei processi di idroconversione con catalizzatori dispersi in fase slurry, il riciclo del tar consente inoltre il recupero del catalizzatore, tanto che le stesse richiedenti hanno descritto nella domanda IT-95A001095 un procedimento che consente di riciclare il catalizzatore recuperato al reattore di idrotrattamento senza la necessità di un ulteriore stadio di rigenerazione, ottenendo nel contempo un prodotto di buona qualità senza produzione di residuo ("zero residue refinery").

Tale procedimento comprende i seguenti stadi:

- miscelamento del greggio pesante o del residuo di distillazione con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e  $H_2S$ ;
- invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad una zona di distillazione in cui vengono separate le frazioni più volatili (nafta e gasolio);
- invio della frazione altobollente ottenuta nello stadio di distillazione ad uno stadio di deasfaltazione, e conseguente ottenimento di due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra costituita da asfalteni, catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke ed arricchita dei metalli provenienti dalla carica iniziale;
- riciclo di almeno il 60%, preferibilmente almeno l'80%, della corrente costituita da asfalteni, catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke, ricca in metalli, alla zona di idrotrattamento.



Si è in seguito trovato, come descritto nella domanda IT-MI2001A-001438, che, nel caso della valorizzazione dei greggi pesanti o bitumi da "oil sands" a miscele idrocarburiche complesse da utilizzare come materia prima per ulteriori processi di conversione a distillati, può essere conveniente impiegare differenti configurazioni di processo rispetto a quella appena descritta.

Il procedimento, descritto nella domanda IT-MI2001A-001438, per la conversione di cariche pesanti mediante l'impiego congiunto delle seguenti tre unità di processo: idroconversione con catalizzatori in fase slurry (HT), distillazione oppure flash (D), deasfaltazione (SDA), è caratterizzato dal fatto che le tre unità operano su correnti miste costituite da carica fresca e correnti di riciclo, mediante l'utilizzo dei seguenti stadi:

- invio di almeno una frazione della carica pesante ad una sezione di deasfaltazione (SDA) in presenza di solventi ottenendo due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra da asfalteni;
- miscelamento degli asfalteni con la frazione rimanente di carica pesante non inviata alla sezione di deasfaltazione e con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento (HT) immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e  $H_2S$ ;
- invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad uno o più stadi di distillazione o di flash (D) mediante i quali vengono separate le frazioni più volatili fra cui i gas prodotti nella reazione di idrotrattamento, la nafta ed il gasolio;
- riciclo di almeno il 60% in peso, preferibilmente almeno l'80%, più

preferibilmente almeno il 95%, del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash, contenente catalizzatore in fase dispersa, ricco in solfuri metallici prodotti per demetallazione della carica ed eventualmente coke e residui carboniosi di diversa natura, alla zona di deasfaltazione.

Sulla corrente asfaltenica in uscita dalla sezione di deasfaltazione (SDA) è in genere necessario operare uno spurgo per far sì che tutti questi elementi non si accumulino troppo nel reattore di idrotrattamento e, nel caso di disattivazione del catalizzatore, permette di rimuovere parte del catalizzatore, che viene rimpiazzato da catalizzatore fresco. Non è però questo generalmente il caso perché il catalizzatore mantiene a lungo la propria attività; considerando che bisogna comunque operare uno spurgo per i motivi descritti in precedenza, ne consegue che si deve forzatamente consumare del catalizzatore anche se questo è ben lontano dall'essere completamente disattivato. Inoltre i volumi della corrente di spurgo (0,5-4% rispetto alla carica), pur essendo assai limitati rispetto ad altre tecnologie di idrotrattamento, pongono comunque notevoli problemi per quanto riguarda il loro impiego o smaltimento.

L'applicazione descritta risulta particolarmente adatta quando le frazioni pesanti delle miscele idrocarburiche complesse prodotte dal processo (fondo della colonna di distillazione) devono essere impiegate come carica per impianti di cracking catalitico, sia Hydrocracking (HC) che Cracking Catalitico con letto fluido (FCC).

L'azione combinata di una unità di idrogenazione catalitica (HT) con un processo estrattivo (SDA) consente infatti di produrre oli deasfaltati con un ridotto contenuto di contaminanti (metalli, zolfo, azoto, residuo carbonioso), e

che, quindi, sono più facilmente trattabili nei processi di cracking catalitico.

Un ulteriore aspetto però da considerare è che la nafta ed il gasolio prodotti direttamente dall'unità di idrotrattamento contengono ancora molti contaminanti (zolfo, azoto, ...) e devono comunque essere riprocessati per ottenere i prodotti finiti.

Il procedimento integrato, oggetto della presente invenzione, per la conversione di cariche contenenti carbone in prodotti liquidi mediante l'impiego congiunto di almeno le seguenti sette unità di processo: liquefazione carbone (CL), flash o distillazione del prodotto ottenuto da liquefazione (F), estrazione con solvente per rimuovere ceneri (SDAsh), distillazione per separare solvente (RS), idroconversione con catalizzatori in fase slurry (HT), distillazione oppure flash del prodotto ottenuto dalla idroconversione (D), deasfaltazione con solvente (SDA),

è caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi:

- invio della carica contenente carbone ad uno o più stadi di liquefazione diretta del carbone (CL) in presenza di un opportuno catalizzatore di idrogenazione;
- invio della corrente contenente il prodotto ottenuto dalla reazione di liquefazione del carbone ad uno o più stadi di flash o di distillazione (F) ottenendo una corrente gassosa ed una corrente liquida;
- invio della corrente liquida ad uno stadio di estrazione con solvente (SDAsh) mediante cui si ottiene una corrente insolubile costituita dalla materia minerale presente nella carica e dal carbone non reagito e da una corrente liquida costituita dal carbone liquefatto ottenuto e dal solvente usato;

- 13
- invio della corrente liquida costituita dal carbone liquefatto e dal solvente usato ad uno o più stadi di distillazione in modo da separare sostanzialmente il solvente contenuto nella corrente liquida, il quale viene riciclato allo stadio di estrazione con solvente (SDAsh);
  - miscelamento della corrente liquida costituita sostanzialmente dal carbone liquefatto e di almeno parte della corrente contenente asfalteni ottenuta nell'unità di deasfaltazione con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento (HT) immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e  $H_2S$ ;
  - invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad uno o più stadi di distillazione o di flash (D) mediante i quali vengono separate le diverse frazioni provenienti dalla reazione di idrotrattamento;
  - invio di almeno parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash, contenente catalizzatore in fase dispersa, ricco in solfuri metallici prodotti per demetallazione della carica ed eventualmente coke, alla zona di deasfaltazione (SDA) in presenza di solventi, eventualmente alimentata anche da almeno una frazione della corrente liquida costituita sostanzialmente dal carbone liquefatto, ottenendo due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra contenente asfalteni.

Il carbone contenuto nella carica da sottoporre allo stadio di liquefazione può essere tal quale o eventualmente "beneficiato" ("beneficiated") mediante noti trattamenti di "beneficiation" del carbone.



Preferibilmente la carica contenente carbone è una carica costituita sostanzialmente da carbone.



L'opportuno catalizzatore di idrogenazione presente nello stadio di liquefazione (CL) può essere recuperato e, almeno in parte, riciclato dalle unità a valle di detto stadio (ad esempio mediante la corrente contenente asfalteni ottenuta nello stadio di deasfaltazione (SDA) o mediante parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash (D), contenente catalizzatore in fase dispersa, ricco in solfuri metallici prodotti per demetallazione della carica ed eventualmente coke.

La carica costituita essenzialmente da carbone viene preferibilmente slurrificata in una matrice idrocarburica, la quale può provenire dalle unità a valle dello stadio di liquefazione (CL): preferibilmente parte della corrente contenente asfalteni, nonché il catalizzatore disperso utilizzato nello stadio di idrotrattamento (HT), ottenuta nello stadio di deasfaltazione (SDA) e/o parte della corrente costituita da olio deasfaltato (DAO) ottenuta nello stadio di deasfaltazione (SDA).

Nello stadio di distillazione (RS) della corrente liquida costituita dal carbone liquefatto e dal solvente usato può essere eventualmente separata, come distillato, un'ulteriore corrente che può eventualmente essere addizionata, in parte o completamente, alle frazioni più leggere separate nell'unità di distillazione o di flash (D).

La liquefazione diretta della corrente contenente carbone può essere effettuata adottando uno dei diversi noti procedimenti di liquefazione del carbone.

Può essere consigliabile effettuare la liquefazione diretta della corrente contenente carbone miscelando detta corrente con un solvente aromatico, in

JB

quantità compresa fra il 20 e l'80% rispetto al carbone, e con un adatto catalizzatore in fase dispersa, operando ad una temperatura compresa fra 360 e 440°C, ad una pressione di idrogeno compresa fra 3 e 30 MP a e con tempi di residenza inferiori o uguali a 4 h.

E' preferibile che il solvente aromatico utilizzato provenga, almeno in parte, da una o più delle seguenti correnti di riciclo:

- parte della corrente costituita dall'olio deasfaltato (DAO) prodotta nello stadio di deasfaltazione (SDA);
- almeno parte della corrente contenente asfalteni, nonché il catalizzatore disperso utilizzato nello stadio di idrotrattamento (HT), prodotta nello stadio di deasfaltazione (SDA);
- parte delle frazioni medie e pesanti (distillati medi e pesanti) ottenute nella unità di distillazione o di flash (D);
- parte del solvente separato nell'unità di distillazione (RS) a valle dello stadio di rimozione ceneri (SDAsh);
- parte della ulteriore corrente separata, come distillato nell'unità di distillazione (RS) a valle dello stadio di rimozione ceneri (SDAsh).

Lo stadio di estrazione con solvente (SDAsh) per rimuovere le ceneri può essere preferibilmente effettuato ad una temperatura compresa fra 150 e 350°C e ad una pressione compresa fra 20 e 60 atm in presenza di un adatto solvente aromatico.

Riguardo al procedimento generale è possibile anche aggiungere una carica pesante, scelta fra greggi pesanti, residui di distillazione, "heavy oils" provenienti da trattamenti catalitici, "thermal tars", bitumi da "oil sands", carboni di rango diverso e/o altre cariche altobollenti di origine idrocarburica

JP

note come "black oils", alla carica costituita da carbone da inviare all'unità di liquefazione (CL) e/o alla corrente liquida costituita dal carbone liquefatto da inviare allo stadio di idrotrattamento (HT).

Una sezione secondaria di post-trattamento idrogenativo della frazione  $C_2-500^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente della frazione  $C_5-350^{\circ}\text{C}$ , derivante dalla sezione dei separatori ad alta pressione previsti a monte della distillazione, può essere presente in aggiunta agli stadi formanti il procedimento integrato.

In tal caso la corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa, prima di essere inviata ad uno o più stadi di distillazione o di flash, viene sottoposta ad un pre-stadio di separazione effettuato ad alta pressione in modo da ottenere una frazione leggera ed una frazione pesante, essendo soltanto detta frazione pesante inviata a detto o a detti stadi di distillazione (D).

La frazione leggera ottenuta mediante lo stadio di separazione ad alta pressione può essere inviata ad una sezione di idrotrattamento producendo una frazione più leggera contenente gas  $C_1-C_4$  e  $H_2S$  e una frazione meno leggera contenente nafta e gasolio idrotrattati.

L'inserimento della sezione secondaria di post-trattamento idrogenativo della frazione  $C_2-500^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente  $C_5-350^{\circ}\text{C}$ , sfrutta la disponibilità di questa frazione unitamente a idrogeno a pressione relativamente elevata, che è circa quella del reattore di idrotrattamento, permettendo di ottenere i seguenti vantaggi:

- permette di ottenere, a partire da cariche petrolifere estremamente ricche in zolfo, dei carburanti in linea con le più severe specifiche sul contenuto di zolfo ( $< 10-50$  ppm zolfo) e migliorati per quanto riguarda

JP

altre caratteristiche del gasolio diesel come la densità, il contenuto di idrocarburi poliaromatici ed il numero di cetano;

- i distillati prodotti non soffrono di problemi di stabilità.

Il post-trattamento idrogenativo su letto fisso consiste nella preliminare separazione dell'effluente di reazione del reattore di idrotrattamento (HT) tramite uno o più separatori operanti ad alta pressione e alta temperatura. Mentre la parte pesante, estratta di fondo, viene inviata all'unità di distillazione principale, la parte estratta di testa, una frazione  $C_2-500^{\circ}C$ , preferibilmente una frazione  $C_5-350^{\circ}C$ , viene inviata ad una sezione secondaria di trattamento in presenza di idrogeno, disponibile ad alta pressione, dove il reattore è a letto fisso e contiene un tipico catalizzatore di desolforazione/dearomatizzazione, al fine di ottenere un prodotto che presenta un tenore di zolfo sensibilmente ribassato ed anche minori livelli di azoto, densità totale minore e, nel contempo, per quanto riguarda la frazione gasolio, dei numeri di cetano accresciuti.

Abitualmente la sezione di idrotrattamento è costituita da uno o più reattori in serie; il prodotto di tale sistema può poi essere ulteriormente frazionato per distillazione per ottenere una nafta totalmente desolforata ed un gasolio diesel a specifica come carburante.

Lo stadio di idrodesolforazione a letto fisso impiega abitualmente tipici catalizzatori a letto fisso per l'idrodesolforazione gasoli; tale catalizzatore, o possibilmente anche una miscela di catalizzatori o una batteria di reattori con diversi catalizzatori aventi diverse proprietà, provoca una profonda raffinazione della frazione leggera, riducendo sensibilmente il contenuto di zolfo ed azoto, aumentando il grado di idrogenazione della carica, diminuendo

quindi la densità ed aumentando il numero di cetano della frazione gasolio, riducendo nel contempo la formazione di coke.

Il catalizzatore è in genere costituito da una parte amorfa a base di allumina, silice, silico-allumina e miscele di diversi ossidi minerali sulla quale viene depositata (con diversi metodi) una componente idrodesolforante in associazione con una idrogenante. Catalizzatori a base di molibdeno o tungsteno, con l'aggiunta di nichel e/o cobalto depositati su un supporto minerale amorfo sono tipici catalizzatori per questo tipo di operazione.

La reazione di post-trattamento idrogenativo viene effettuata ad una pressione assoluta leggermente minore di quella dello stadio di idrotrattamento primario, in genere compresa tra 7 e 14 MPa, preferibilmente tra 9 e 12 MPa; la temperatura di idrodesolforazione è compresa tra 250 e 500°C, preferibilmente tra 280 e 420°C; la temperatura è in genere funzione del livello di desolforazione richiesto. La velocità spaziale è un'altra variabile importante nel controllare la qualità del prodotto ottenuto: può essere compresa tra 0,1 e 5 h<sup>-1</sup>, di preferenza tra 0,2 e 2 h<sup>-1</sup>.

La quantità di idrogeno miscelata alla carica viene alimentata ad un flusso tra i 100 e 5000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, preferibilmente tra i 300 e i 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

Un'ulteriore sezione secondaria di post-trattamento della corrente di spurgo può essere eventualmente presente, da sola o eventualmente insieme alla sezione di post-trattamento idrogenativo, in aggiunta agli stadi formanti il procedimento integrato.

Detta ulteriore sezione secondaria consiste nel post-trattamento della corrente di spurgo al fine di diminuirne sensibilmente l'entità e di poter riciclare almeno parte del catalizzatore, ancora attivo, al reattore di idrotrattamento.



11'

In tal caso la frazione della corrente contenente asfalteni, proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA), denominata corrente di spurgo, viene inviata ad una sezione di trattamento con adatto solvente per la separazione del prodotto in una frazione solida e in una frazione liquida dalla quale detto solvente può essere successivamente rimosso.

La eventuale sezione di trattamento dell'effluente di spurgo, preferibilmente in quantità compresa fra lo 0,5 ed il 10 % in volume rispetto alla carica fresca, consiste in uno stadio di deoiling con solvente (toluene o gasolio o altre correnti ricche in composti aromatici) e in una separazione della frazione solida da quella liquida.

Almeno parte di detta frazione liquida può essere alimentata:

- al "pool fuel oil", tal quale oppure dopo essere stata separata dal solvente e/o dopo l'aggiunta di opportuno flussante;
- e/o al reattore di idrotrattamento (HT) tal quale.

In casi specifici il solvente ed il flussante possono coincidere.

La frazione solida può essere smaltita come tale o può, più vantaggiosamente, essere mandata ad un trattamento di recupero selettivo del metallo o dei metalli di transizione contenuti nel catalizzatore di transizione (ad esempio il molibdeno) (rispetto agli altri metalli presenti nel residuo di partenza, nichel e vanadio) ed eventuale riciclo della corrente ricca nel metallo di transizione (molibdeno) al reattore di idrotrattamento (HT).

Questo trattamento composito presenta i seguenti vantaggi rispetto ad un processo tradizionale:

- viene fortemente ridotta l'entità della frazione spurgo;
- si valorizza a fuel oil buona parte della frazione spurgo separando i metalli

ed il coke;

- si diminuisce la frazione di catalizzatore fresco da aggiungere in carica all'idrotrattamento primario, in quanto si ricicla almeno una parte del molibdeno estratto dal trattamento di recupero selettivo.

Lo stadio di deoiling consiste nel trattamento della corrente di spurgo, che rappresenta una minima frazione della corrente asfaltenica proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA) all'impianto di idrotrattamento primario della carica pesante, con un solvente che sia capace di portare in fase liquida la maggior quantità possibile di composti organici lasciando in fase solida i solfuri metallici, il coke e i residui carboniosi più refrattari ("toluene insolubile" o simili).

Considerato che le componenti di natura metallica possono diventare piroforiche quando molto secche, è consigliabile operare in atmosfera inerte, il più possibile priva di ossigeno e umidità.

Diversi solventi possono essere impiegati in maniera proficua in questo stadio di "deoiling"; tra questi si segnalano solventi aromatici come toluene e/o miscele di xileni, cariche idrocarburiche disponibili nell'impianto come il gasolio ivi prodotto, oppure in raffineria come ad esempio il Light Cycle Oil proveniente dall'unità di FCC o il Thermal Gasoil proveniente dall'unità Visbreaker/Thermal Cracker.

Entro certi limiti la velocità dell'operazione viene facilitata da innalzamenti della temperatura e del tempo di reazione ma ragioni di tipo economiche precludono un innalzamento eccessivo.

Le temperature di operazione dipendono dal solvente impiegato e dalle condizioni di pressione impiegate; temperature tra 80 e 150°C sono comunque

11

generalmente consigliate; i tempi di reazione possono variare tra 0,1 e 12 h, preferibilmente tra 0,5 e 4 h.

Anche il rapporto volumetrico solvente/corrente di spurgo è una variabile importante da considerare; può variare tra 1 e 10 (v/v), preferibilmente tra 1 e 5, più preferibilmente tra 1,5 e 3,5.

Completata la fase del miscelamento tra il solvente e la corrente di spurgo, l'effluente mantenuto sotto agitazione viene inviato ad una sezione di separazione della fase liquida da quella solida.

Tale operazione può essere una di quelle tipicamente impiegate nella pratica industriale come la decantazione, la centrifugazione o la filtrazione.

La fase liquida può essere poi mandata ad una fase di strippaggio e recupero del solvente, il quale viene riciclato al primo stadio (deoling) di trattamento della corrente di spurgo. La frazione pesante rimasta può essere vantaggiosamente impiegata in raffineria come corrente praticamente priva di metalli e con relativamente basso contenuto di zolfo. Se l'operazione di trattamento viene fatta ad esempio con un gasolio, parte di questo gasolio può essere lasciata nel prodotto pesante in modo da portarlo a specifica per il "pool fuel oil".

Alternativamente, la fase liquida può essere riciclata al reattore di idrogenazione.

La parte solida può essere smaltita come tale oppure può essere sottoposta ad un'operazione ulteriore di trattamento per recuperare selettivamente il catalizzatore (molibdeno) da riciclare al reattore di idrotrattamento.

Si è infatti trovato che aggiungendo alla fase solida suddetta, una carica pesante ma priva di metalli come, a puro titolo di esempio, parte dell'Olio





Deasfaltato (DAO) proveniente dall'unità di deasfaltazione dell'impianto stesso e miscelando tale sistema con acqua acidulata (tipicamente con un acido inorganico), si mantiene pressochè la totalità del molibdeno nella fase organica mentre sostanziali quantità degli altri metalli migrano verso la fase acquosa. Le due fasi sono facilmente separabili e la fase organica può quindi essere vantaggiosamente riciclata al reattore di idrotrattamento.

La fase solida viene dispersa in una sufficiente quantità di fase organica (ad esempio olio deasfaltato proveniente dallo stesso processo) al quale viene aggiunta acqua acidulata.

Il rapporto tra fase acquosa e fase organica può variare tra 0,3 e 3; il pH della fase acquosa può variare tra 0,5 e 4, preferibilmente tra 1 e 3.

Le cariche pesanti trattate possono essere di diversa natura: possono essere scelte tra greggi pesanti, bitumi da "oil sands", carboni ("coals") di rango diverso, residui di distillazione, "heavy oils" provenienti da trattamenti catalitici, ad esempio "heavy cycle oils" da trattamenti di cracking catalitico, prodotti di fondo da trattamenti di idroconversione, "thermal tars" (provenienti per esempio dal visbreaking o simili processi termici), e qualunque altra carica altobollente di origine idrocarburica generalmente nota nell'arte con il nome di "black oils".

Per quanto riguarda le condizioni generali di processo, ci si rifà a quanto già riportato nelle domande IT-MI2001A-001438 e IT-95A001095.

In accordo a quanto descritto nella domanda IT-95A00195, tutta la carica pesante può essere miscelata con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviata al reattore di idrotrattamento (HT), mentre almeno il 60 %, preferibilmente almeno l'80%, della corrente contenente asfalteni, la quale

13

contiene anche catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke ed è arricchita dei metalli provenienti dalla carica iniziale, può essere riciclata alla zona di idrotrattamento.

In accordo a quanto descritto nella domanda IT-MI2001A-001438, parte della carica pesante e almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni, la quale contiene anche catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke, vengono miscelate con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviate al reattore di idrotrattamento, mentre la restante parte della carica pesante viene inviata alla sezione di deasfaltazione.

In accordo a quanto descritto nella domanda IT-MI2001A-001438, almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni, la quale è costituita essenzialmente da detti asfalteni, viene miscelata con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviata al reattore di idrotrattamento, mentre tutta la carica pesante viene alimentata alla sezione di deasfaltazione.

Quando solo parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash viene riciclata alla zona di deasfaltazione (SDA), almeno parte della restante parte di detto residuo di distillazione o di flash può essere inviata al reattore di idrotrattamento, eventualmente insieme ad almeno parte della corrente contenente asfalteni proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA).

I catalizzatori utilizzati possono essere scelti fra quelli ottenibili da precursori decomponibili in-situ (naftenati metallici, derivati metallici di acidi fosfonici, metallo-carbonili, etc.) o fra composti preformati a base di uno o più metalli di transizione quali Ni, Co, Ru, W e Mo: quest'ultimo viene preferito grazie alla sua elevata attività catalitica.

La concentrazione del catalizzatore, definita in base alla concentrazione del metallo o dei metalli presenti nel reattore di idroconversione, è compresa tra 300 e 20000 ppm, preferibilmente tra 1000 e 10000 ppm.

Lo stadio di idrotrattamento viene condotto preferibilmente ad una temperatura compresa fra 370 e 480°C, più preferibilmente fra 380 e 440°C, e ad una pressione compresa fra 3 e 30 MPa, più preferibilmente fra 10 e 20 MPa.

L'idrogeno viene alimentato al reattore, che può operare sia in modalità down-flow che, preferibilmente, up-flow. Tale gas può essere alimentato in diverse sezioni del reattore.

Lo stadio di distillazione viene condotto preferibilmente a pressione ridotta compresa tra 0,0001 e 0,5 MPa, preferibilmente tra 0,001 e 0,3 MPa.

Lo stadio di idrotrattamento può essere costituito da uno o più reattori operanti nell'intervallo di condizioni sopra indicato. Parte dei distillati prodotti nel primo reattore possono essere riciclati ai reattori successivi.

Lo stadio di deasfaltazione, effettuato mediante una estrazione con solvente, idrocarburico o non (ad esempio con paraffine o iso-paraffine aventi un numero di atomi di carbonio da 3 a 6), viene condotto generalmente a temperature comprese fra 40 e 200°C e a pressione compresa fra 0,1 e 7 MPa. Esso inoltre può essere formato da una o più sezioni operanti con lo stesso solvente o con solventi diversi; il recupero del solvente può essere eseguito in condizioni subcritiche o supercritiche ad uno o più stadi consentendo in questo modo un ulteriore frazionamento tra olio deasfaltato (DAO) e resine.

La corrente costituita da olio deasfaltato (DAO) può essere utilizzata tal quale come greggio sintetico (syncrude), eventualmente miscelata ai distillati,

B

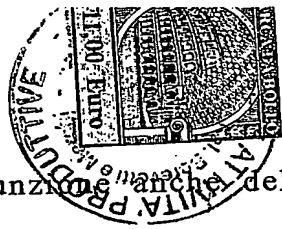
oppure può essere impiegata come carica per trattamenti di Cracking Catalitico con letto fluido o di Hydrocracking.

A seconda delle caratteristiche del greggio (contenuto di metalli, tenore di zolfo ed azoto; residuo carbonioso) si può vantaggiosamente variare l'alimentazione all'intero processo inviando il residuo pesante alternativamente o all'unità di deasfaltazione o all'unità di idrotrattamento, o contemporaneamente alle due unità, modulando:

- il rapporto tra il residuo pesante da inviare alla sezione di idrotrattamento (carica fresca) e quello da inviare alla deasfaltazione; tale rapporto può preferibilmente variare tra 0,01 e 100, più preferibilmente fra 0,1 e 10, ancora più preferibilmente tra 1 e 5;
- il rapporto di riciclo tra carica fresca e tar da inviare alla sezione di deasfaltazione; tale rapporto può preferibilmente variare tra 0,01 e 100, più preferibilmente tra 0,1 e 10;
- il rapporto di riciclo tra carica fresca e asfalteni da inviare alla sezione di idrotrattamento; tale rapporto può variare in funzione del variare dei rapporti precedenti;
- il rapporto di riciclo tra tar e asfalteni da inviare alla sezione di idrotrattamento; tale rapporto può variare in funzione del variare dei rapporti precedenti.

Questa flessibilità è particolarmente utile per sfruttare al meglio le caratteristiche complementari delle unità di deasfaltazione (discreta riduzione di azoto, e dearomatizzazione) e quelle di idrogenazione (alte rimozione di metalli e zolfo).

A seconda del tipo di greggio, della stabilità delle correnti in gioco e della



qualità del prodotto che si vuole ottenere (funzione anche del particolare trattamento a valle) si possono modulare al meglio le frazioni di carica fresca da alimentare alla sezione di deasfaltazione e a quella di idrotrattamento.

L'applicazione descritta risulta particolarmente adatta quando le frazioni pesanti delle miscele idrocarburiche complesse prodotte dal processo (fondo della colonna di distillazione) devono essere impiegate come carica per impianti di cracking catalitico, sia Hydrocracking (HC) che Cracking Catalitico con letto fluido (FCC).

L'azione combinata di una unità di idrogenazione catalitica (HT) con un processo estrattivo (SDA) consente infatti di produrre oli deasfaltati con un ridotto contenuto di contaminanti (metalli, zolfo, azoto, residuo carbonioso), e che, quindi, sono più facilmente trattabili nei processi di cracking catalitico.

Viene ora fornita una realizzazione preferita della presente invenzione con l'ausilio della figura 1 allegata che tuttavia non deve essere considerata una limitazione della portata della invenzione stessa.

Una carica (1) costituita sostanzialmente da carbone, dopo essere stata preferibilmente slurrificata in una matrice idrocarburica, un opportuno solvente (2) e un adatto catalizzatore di idrogenazione (3) vengono inviati all'unità di liquefazione diretta (CL), in cui idrogeno o idrogeno e  $H_2S$  (4) vengono immessi e da cui esce una corrente (5) che viene sottoposta ad uno stadio di flash (F) in modo da ottenere una corrente gassosa (6) ed una corrente liquida carboniosa (7).

La corrente liquida carboniosa (7) viene alimentata all'unità di estrazione con solvente (SDAsh) mediante cui si ottiene una corrente insolubile (8) costituita dalla materia minerale presente nella carica e dal carbone non reagito e da una

B

corrente liquida (9) costituita dal carbone liquefatto ottenuto e dal solvente utilizzato, la quale ultima corrente (9) viene a sua volta inviata ad uno stadio di distillazione (RS) in modo da separare il solvente (10 ivi contenuto, da riciclare all'unità di estrazione (SDAsh), da un'ulteriore corrente liquida (11). Può essere eventualmente separata, come distillato, un'ulteriore corrente (12) che può eventualmente essere addizionata (13) alle frazioni più leggere separate nell'unità di distillazione o di flash (D) e/o riciclata (14), quale solvente, all'unità di liquefazione (CL).

La corrente liquida (11) costituita dal carbone liquefatto miscelata con un opportuno catalizzatore (15) di idrogenazione viene alimentata ad una unità di idrotrattamento (HT) immettendo nello stesso idrogeno o idrogeno e  $H_2S$  (16) da cui si ottiene una corrente (17) contenente il prodotto di idrogenazione ed il catalizzatore in fase dispersa, la quale viene frazionata in una colonna di distillazione (D) da cui si separano le frazioni più leggere (18) ed i prodotti distillabili (19), (20) e (21) dal residuo di distillazione (22) contenente il catalizzatore disperso ed il coke.

Tale residuo di distillazione (22), detto tar, viene inviato all'unità di deasfaltazione (SDA) in modo da ottenere due correnti: una (23) costituita da olio deasfaltato ("deasphalted oil") (DAO), l'altra (24) costituita da asfalteni che può essere addizionata (25), in parte o completamente, alla corrente liquida (11) costituita dal carbone liquefatto ed eventualmente in parte riciclata (26) alla carica costituita sostanzialmente da carbone (1).

Nel seguito sono riportati esempi aventi lo scopo di meglio illustrare l'invenzione, essendo inteso che essa non deve essere considerata ad essi o da essi limitata.

### Esempio 1

Seguendo lo schema rappresentato in Figura 1 è stata condotta la seguente sperimentazione.

#### Stadio di liquefazione:

- Reattore: in acciaio da 30 cc dotato di sistema di agitazione capillare e possibilità di reintegro dell'idrogeno.
- Carica: 5.0 g carbone colombiano El Cerrejon (Tabella 1)
- Solvente: 5.0 g di DAO idrotrattato
- Catalizzatore: 200 ppm di Mo (introdotto come precursore idrosolubile)
- Temperatura: 400°C
- Tempo di residenza: 2 h
- Pressione: 15 MPa

Lo stadio di liquefazione del carbone è stato condotto secondo le condizioni operative sopra indicate. Completata la prova, è stato effettuato il quenching della reazione; l'autoclave è stata depressurizzata ed i gas raccolti in una sampling bag per l'analisi gascromatografica. I prodotti non gassosi presenti nel reattore sono stati recuperati con THF e filtrati su filtri in teflon da 0.5µm per eliminare i componenti THF-insolubili costituiti dal materiale inorganico (le ceneri), dalla frazione organica non reagita e dal catalizzatore.

La conversione è stata calcolata secondo la seguente equazione:

$$\text{Conversione} = (\text{carbone}_{\text{maf}} - \text{IOM}) / (\text{carbone}_{\text{maf}}) * 100$$

Nella formula sopra riportata, il peso del carbone è dato su base maf (moisture and ash free), ovvero alla carica totale di carbone è stata sottratta la parte di ceneri e acqua. Con IOM (insoluble organic matter) si intende la parte dei

---

THF-insolubili recuperati al termine della reazione a cui è stata sottratta la parte di ceneri e acqua.

#### Stadio di idrotrattamento liquidi da carbone:

- Reattore: in acciaio da 30 cc dotato di sistema di agitazione capillare e possibilità di reintegro dell'idrogeno.
- Carica: 10 g di liquidi da carbone prodotti dallo stadio di liquefazione
- Catalizzatore: 3000 ppm di Mo (introdotto come precursore idrosolubile)
- Temperatura: 415°C
- Tempo di residenza: 4 h
- Pressione: 16 MPa

Completata la prova, è stato effettuato il quenching della reazione; l'autoclave è stata depressurizzata ed i gas raccolti in una sampling bag per l'analisi gascromatografica. I prodotti non gassosi presenti nel reattore sono stati recuperati con THF e filtrati su filtri in teflon da 0.5µm per separare i componenti THF-insolubili, costituiti dal catalizzatore, dai solfuri dei metalli e dalle eventuali tracce di coke prodotto. La frazione THF-solubile è stata quindi trattata con n-pentano in eccesso per precipitare gli asfalteni C<sub>5</sub> e produrre un DAO (De-Asphalted Oil) da analizzare via gc SIM-DIST per la determinazione dei distillati, ovvero quantificare le rese in:

- nafta (PI-170°C)
- gasolio atmosferico (170-350°C)
- gasolio da vuoto (350-500°C)
- residuo da vuoto (500°C+)

#### Risultati della sperimentazione

---



11

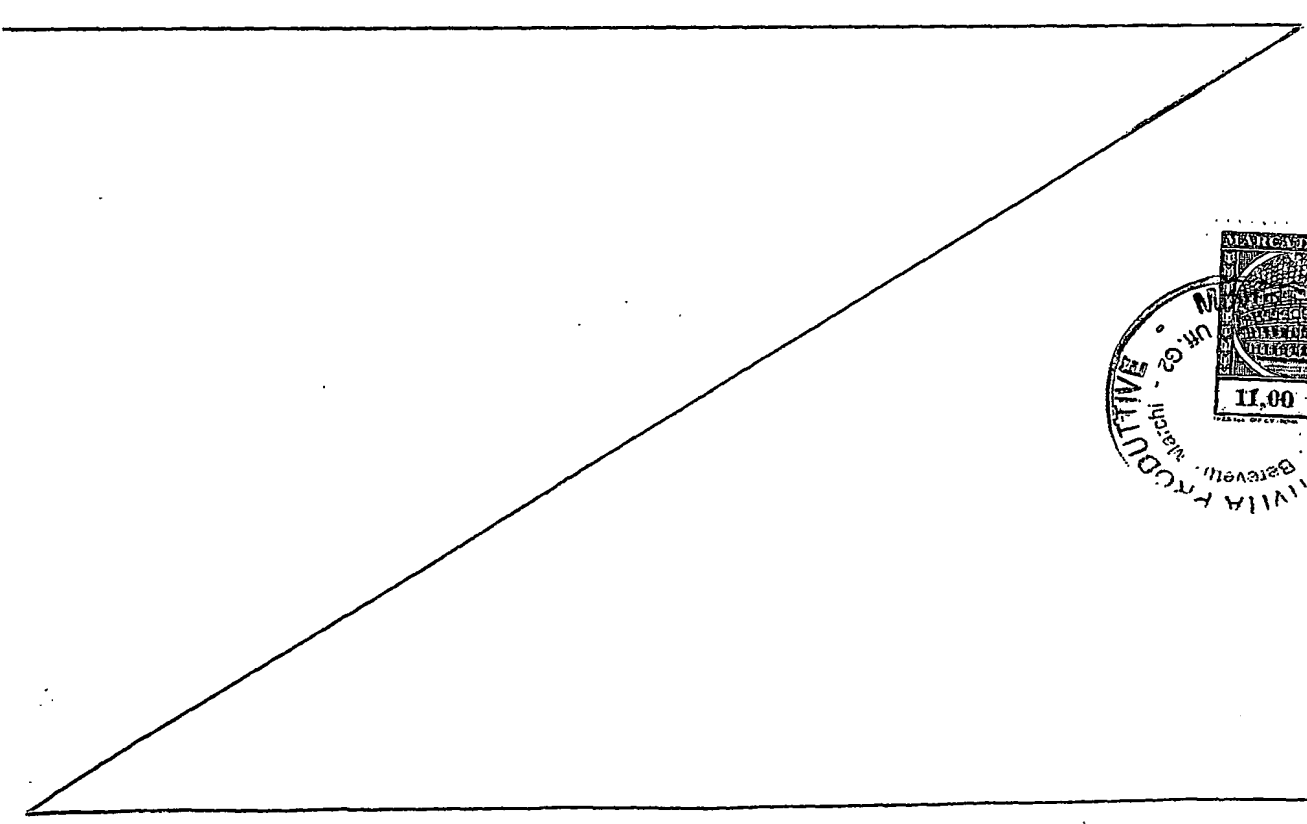
I dati relativi allo stadio di liquefazione ed al successivo trattamento idrogenante sono riportati in Tabella 2.

Tabella 1: caratterizzazione carbone

CARBONE	Umidità (%p)	Volatili (%p)	Ash (%p)	C (%p)	H (%p)	N (%p)	S (%p)
Colombia El Cerrejon	5.25	35.46	4.71	73.7	5.35	1.41	0.61

Tabella 2: risultati prova liquefazione e idrotrattamento

PROVA	Conv. (%p)	THFI (%p)	ASFC5 (%p)	C1-C4 (%p)	C5 -170°C (%p)	170-350°C (%p)	350-500°C (%p)	500°C+ (%p)
Stadio liquefazione	81	8.7	37.9	1.4	--	--	--	--
Stadio idrotrattamento	--	1.0	4.1	2.6	0.2	10.2	27.0	40.5



### Esempio 2

Si opera analogamente a quanto riportato nell'esempio 1; 5.0 g di carbone sono trattati insieme a 5.0 g di solvente DAO, in presenza di una miscela solida contenente solfuro di molibdeno, solfuri di metalli e materiale carbonaceo pesante. La suddetta miscela è derivata da prove di idrotrattamento di cariche idrocarburiche pesanti, rappresenta parte del fondo della colonna di deasfaltazione (corrente "spurgo" di Figura 1). Viene introdotta nel reattore una quantità di miscela solida tale da apportare una concentrazione di molibdeno pari a 200 ppm.

In Tabella 3 sono riportati i dati relativi alla prova di liquefazione del carbone.

Tabella 3: risultati prova liquefazione

PROVA	Conv. (%p)	THFI (%p)	ASFC5 (%p)	C1-C4 (%p)
Stadio liquefazione	79	10.6	38.2	1.5

### Esempio 3

Seguendo lo schema rappresentato in Figura 1 è stata condotta la seguente sperimentazione.

#### Stadio di liquefazione

- Reattore: in acciaio da 3000 cc dotato di agitazione magnetica e possibilità di reintegro dell'idrogeno.
- Carica: 250 g di carbone (Tabella 1)
- Solvente: 250 g di LCO (Light Cycle Oil)
- Catalizzatore: 500 ppm di Mo (introdotto come precursore idrosolubile)
- Temperatura: 415°C

- Tempo di residenza: 4 h
- Pressione: 16 MPa

Completata la prova, è stato effettuato il quenching della reazione; l'autoclave è stata depressurizzata ed i gas raccolti in una sampling bag per l'analisi gascromatografica.

Il prodotto è stato recuperato dal reattore e sottoposto al filtrazione per separare i componenti THF-insolubili costituiti dal materiale inorganico (le ceneri), dalla frazione organica non reagita e dal catalizzatore.

Lo stadio di liquefazione è stato ripetuto più volte, al fine di ottenere una quantità di liquido sufficiente per le successive prove di idrotrattamento.

Si fa riferimento ai dati riportati in Tabelle 2 e 3 per i risultati in termini di conversione del carbone.

#### Stadio flash

Si è proceduto mediante distillazione batch alla separazione della frazione leggera (350°C-) costituita dal solvente impiegato nello stadio di liquefazione e dai distillati prodotti dalla reazione.

#### Stadio di idrotrattamento

Utilizzando il prodotto ricavato dallo stadio flash (fondo colonna, residuo 350°C+), si è proceduto alla reazione di idrotrattamento, condotta alle condizioni riportate nell'esempio 1.

Al termine dell'idrogenazione sono stati separati i prodotti gassosi. Si è proceduto quindi alla deasfaltazione del prodotto mediante propano liquido. Il DAO C<sub>3</sub> prodotto è stato quindi separato e recuperato. Sono state effettuate 8 prove consecutive di idrotrattamento, impiegando per ciascuna prova una carica costituita da residuo 350°C+ ottenuto dalla liquefazione del carbone e

113

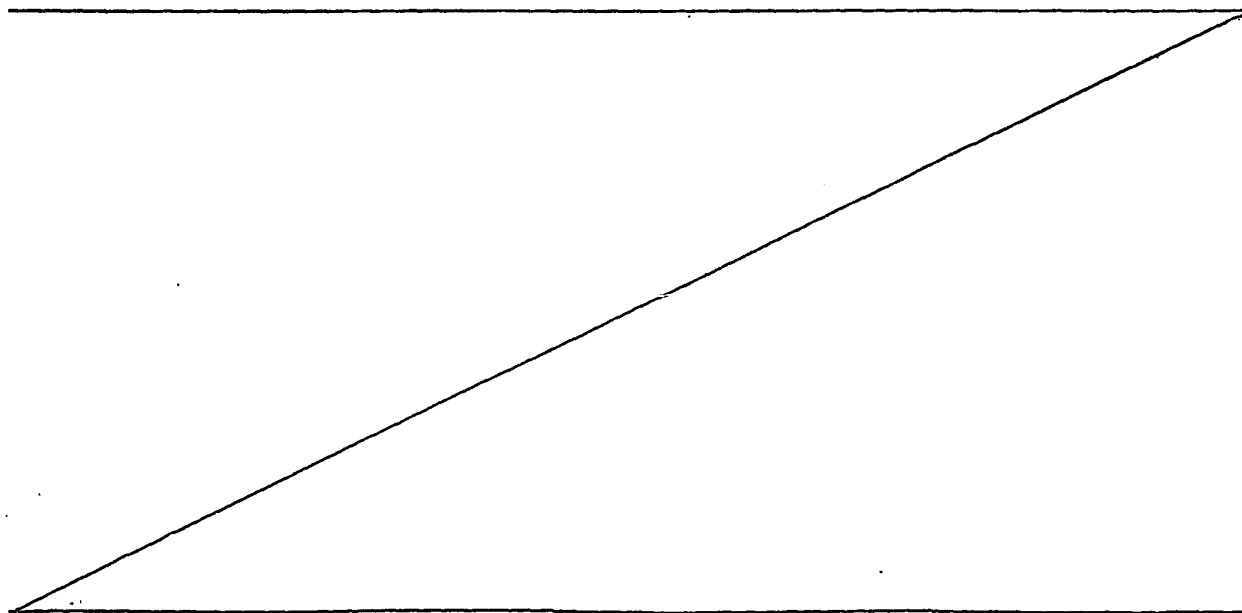
da asfalteni  $C_3$  ottenuti dallo step precedente di idrotrattamento e successiva deasfaltazione, contenenti il catalizzatore, in modo tale da consentire il completo riciclo del catalizzatore aggiunto nel corso della prima prova. Ad ogni step è stata aggiunta una quantità di residuo da liquidi da carbone tale da operare sempre su una stessa quantità di carica totale (ca. 300 g).

Il rapporto tra quantità di liquidi da carbone e quantità di riciclo raggiunto in queste condizioni operative è stato di 1:1.

Diamo di seguito i dati relativi alle correnti in uscita dopo l'ultimo riciclo (% peso rispetto alla carica liquida introdotta)

- Gas: 7 %
- Nafta ( $C_5$ -170°C): 8 %
- Gasolio atmosferico (AGO 170-350°C): 19 %
- Olio deasfaltato (VGO + DAO): 66 %

Nell'esempio indicato non è stato necessario effettuare alcuno spurgo della corrente di riciclo.



## RIVENDICAZIONI



1. Procedimento integrato per la conversione di cariche convenenti carbone in prodotti liquidi mediante l'impiego congiunto di almeno le seguenti sette unità di processo: liquefazione carbone (CL), flash o distillazione del prodotto ottenuto da liquefazione (F), estrazione con solvente per rimuovere ceneri (SDAsh), distillazione per separare solvente (RS), idroconversione con catalizzatori in fase slurry (HT), distillazione oppure flash del prodotto ottenuto dalla idroconversione (D), deasfaltazione con solvente (SDA) caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi:

- invio della carica contenente carbone ad uno o più stadi di liquefazione diretta del carbone (CL) in presenza di un opportuno catalizzatore di idrogenazione e di un solvente;
- invio della corrente contenente il prodotto ottenuto dalla reazione di liquefazione del carbone ad uno o più stadi di flash o di distillazione (F) ottenendo una corrente gassosa ed una corrente liquida;
- invio della corrente liquida ad uno stadio di estrazione con solvente (SDAsh) mediante cui si ottiene una corrente insolubile costituita dalla materia minerale presente nella carica e dal carbone non reagito e da una corrente liquida costituita dal carbone liquefatto ottenuto e dal solvente usato;
- invio della corrente liquida costituita dal carbone liquefatto e dal solvente usato ad uno o più stadi di distillazione in modo da separare sostanzialmente il solvente contenuto nella corrente liquida, il quale viene riciclato allo stadio di estrazione con solvente (SDAsh);
- miscelamento della corrente liquida costituita sostanzialmente dal

P

carbone liquefatto e di almeno parte della corrente contenente asfalteni ottenuta nell'unità di deasfaltazione con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento (HT) immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e  $H_2S$ ;

- invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad uno o più stadi di distillazione o di flash (D) mediante i quali vengono separate le diverse frazioni provenienti dalla reazione di idrotrattamento;
- invio di almeno parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash, contenente catalizzatore in fase dispersa, ricco in solfuri metallici prodotti per demetallazione della carica ed eventualmente coke, alla zona di deasfaltazione (SDA) in presenza di solventi, eventualmente alimentata anche da almeno una frazione della corrente liquida costituita sostanzialmente dal carbone liquefatto, ottenendo due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra contenente asfalteni.

2. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la carica contenente carbone è costituita essenzialmente da carbone.
3. Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'opportuno catalizzatore di idrogenazione presente nello stadio di liquefazione (CL) viene recuperato, almeno in parte, dalle unità a valle di detto stadio.
4. Procedimento come da rivendicazione 2 dove la carica costituita essenzialmente da carbone viene slurrificata in una matrice idrocarburica.
5. Procedimento come da rivendicazione 4 dove la matrice idrocarburica

113

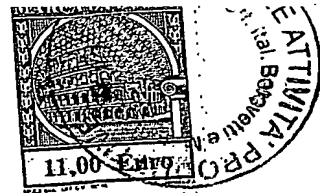
proviene dalle unità a valle dello stadio di liquefazione (CL).

6. Procedimento come da rivendicazione 5 dove la matrice idrocarburica è parte della corrente contenente asfalteni, nonché il catalizzatore disperso utilizzato nello stadio di idrotrattamento (HT), ottenuta nello stadio di deasfaltazione (SDA) e/o parte della corrente costituita da olio deasfaltato (DAO) ottenuta nello stadio di deasfaltazione (SDA).
7. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la liquefazione diretta della corrente contenente carbone viene effettuata miscelando detta corrente con un solvente aromatico in quantità compresa fra il 20 e l'80% rispetto al carbone, e con un adatto catalizzatore in fase dispersa, operando ad una temperatura compresa fra 360 e 440°C, ad una pressione di idrogeno compresa fra 3 e 30 Mpa e con tempi di residenza inferiori o uguali a 4 h.
8. Procedimento come da rivendicazione 1 dove parte della corrente contenente asfalteni, nonché il catalizzatore utilizzato nello stadio di idrotrattamento (HT), ottenuta nello stadio di deasfaltazione (SDA) viene addizionata alla carica contenente carbone da inviare all'unità di liquefazione (CL) quale solvente.
9. Procedimento come da rivendicazione 1 dove parte della corrente costituita da olio deasfaltato (DAO) ottenuta nello stadio di deasfaltazione (SDA) viene addizionata alla carica contenente carbone da inviare all'unità di liquefazione (CL) quale solvente.
10. Procedimento come da rivendicazione 1 dove una parte delle frazioni medie e pesanti (distillati medi e pesanti) ottenute nella unità di distillazione o di flash (D) viene addizionata alla carica contenente carbone da inviare all'unità di liquefazione (CL) quale solvente.

113

11. Procedimento come da rivendicazione 1 dove parte del solvente separato nello stadio di distillazione (RS) viene addizionata alla carica contenente carbone da inviare all'unità di liquefazione (CL) quale solvente.
12. Procedimento come da rivendicazione 1 dove nello stadio di distillazione (RS) della corrente liquida costituita dal carbone liquefatto e dal solvente usato viene separata, come distillato, un'ulteriore corrente.
13. Procedimento come da rivendicazione 12 dove parte della ulteriore corrente separata, come distillato, nello stadio di distillazione (RS) viene addizionata alla carica contenente carbone da inviare all'unità di liquefazione (CL) quale solvente.
14. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la liquefazione diretta della corrente contenente carbone viene effettuata miscelando detta corrente con un solvente aromatico in quantità compresa fra il 20 e l'80% rispetto al carbone, e con un adatto catalizzatore in fase dispersa, operando ad una temperatura compresa fra 360 e 440°C, ad una pressione di idrogeno compresa fra 3 e 30 Mpa e con tempi di residenza inferiori o uguali a 4 h.
15. Procedimento come da rivendicazione 1 dove lo stadio di estrazione con solvente per rimuovere le ceneri viene effettuato ad una temperatura compresa fra 150 e 350°C e ad una pressione compresa fra 20 e 60 atm in presenza di un adatto solvente aromatico.
16. Procedimento come da rivendicazione 1 dove una carica pesante, scelta fra greggi pesanti, residui di distillazione, "heavy oils" provenienti da trattamenti catalitici, "thermal tars", bitumi da "oil sands", carboni di rango diverso e/o altre cariche altobollenti di origine idrocarburica note come "black oils", viene aggiunta alla carica costituita da carbone da






11


inviare all'unità di di liquefazione (CL).

17. Procedimento come da rivendicazione 1 dove una carica pesante, scelta fra greggi pesanti, residui di distillazione, "heavy oils" provenienti da trattamenti catalitici, "thermal tars", bitumi da "oil sands", carboni di rango diverso e/o altre cariche altobollenti di origine idrocarburica note come "black oils", viene aggiunta alla corrente liquida costituita dal carbone liquefatto da inviare allo stadio di idrotrattamento (HT).
18. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa, prima di essere inviata ad uno o più stadi di distillazione o di flash (D), viene sottoposta ad un pre-stadio di separazione effettuato ad alta pressione in modo da ottenere una frazione leggera ed una frazione pesante, essendo soltanto detta frazione pesante inviata a detto o a detti stadi di distillazione (D).
19. Procedimento come da rivendicazione 18 dove la frazione leggera ottenuta mediante lo stadio di separazione ad alta pressione viene inviata ad una sezione secondaria di post-trattamento idrogenativo producendo una frazione più leggera contenente gas  $C_1-C_4$  e  $H_2S$  e una frazione meno leggera contenente nafta e gasolio idrotrattati.
20. Procedimento come da rivendicazione 19 dove la reazione di post-trattamento idrogenativo viene effettuata ad una pressione compresa fra 7 e 14 MPa.
21. Procedimento come da rivendicazione 1 dove tutta la corrente liquida costituita sostanzialmente dal carbone liquefatto viene miscelata con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviata al reattore di



idrotrattamento (HT), mentre almeno il 60 % della corrente contenente asfalteni, la quale contiene anche catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke ed è arricchita dei metalli provenienti dalla carica iniziale, viene riciclata alla zona di idrotrattamento.

22. Procedimento come da rivendicazione 21 dove almeno l'80 % della corrente contenente asfalteni viene riciclata alla zona di idrotrattamento.
23. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la corrente liquida costituita sostanzialmente dal carbone liquefatto e almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni, la quale contiene anche catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke, vengono miscelate con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviate al reattore di idrotrattamento (HT).
24. Procedimento come da rivendicazione 1 dove parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash (D) viene inviata alla zona di deasfaltazione (SDA) ed almeno parte della restante parte di detto residuo di distillazione o di flash viene inviata al reattore di idrotrattamento.
25. Procedimento come da rivendicazione 24 dove detta almeno parte della restante parte del residuo di distillazione o di flash (D) viene inviata al reattore di idrotrattamento insieme ad almeno parte della corrente contenente asfalteni proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA).
26. Procedimento come da rivendicazione 1 dove almeno l'80 % in peso del residuo di distillazione viene inviato alla zona di deasfaltazione (SDA).
27. Procedimento come da rivendicazione 26 dove almeno il 95 % in peso del residuo di distillazione viene inviato alla zona di deasfaltazione (SDA).

- 
28. Procedimento come da rivendicazione 1 dove almeno parte della restante parte del residuo di distillazione (tar), non inviato alla zona di deasfaltazione, viene riciclata alla sezione di idrotrattamento (HT).
  29. Procedimento come da rivendicazione 1 dove gli stadi di distillazione vengono condotti a pressione ridotta compresa tra 0,0001 e 0,5 MPa.
  30. Procedimento come da rivendicazione 29 dove gli stadi di distillazione vengono condotti a pressione ridotta compresa tra 0,001 e 0,3 MPa.
  31. Procedimento come da rivendicazione 1 dove lo stadio di idrotrattamento viene condotto ad una temperatura compresa fra 370 e 480°C e ad una pressione compresa fra 3 e 30 MPa.
  32. Procedimento come da rivendicazione 31 dove lo stadio di idrotrattamento viene condotto ad una temperatura compresa fra 380 e 440°C e ad una pressione compresa fra 10 e 20 MPa.
  33. Procedimento come da rivendicazione 1 dove lo stadio di deasfaltazione viene condotto a temperature comprese fra 40 e 200°C e a pressione compresa fra 0,1 e 7 MPa.
  34. Procedimento come da rivendicazione 1 dove il solvente di deasfaltazione è una paraffina leggera con un numero di atomi di carbonio da 3 a 7.
  35. Procedimento come da rivendicazione 1 dove lo stadio di deasfaltazione (SDA) viene effettuato in condizioni subcritiche o supercritiche ad uno o più stadi.
  36. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la corrente costituita da olio deasfaltato (DAO) viene frazionata mediante distillazione convenzionale.
  37. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la corrente costituita da olio deasfaltato (DAO) viene miscelata ai prodotti separati nello stadio di

11

distillazione dopo essere stati condensati.

38. Procedimento come da rivendicazione 1 dove il catalizzatore di idrogenazione deriva da un precursore decomponibile o un composto preformato a base di uno o più metalli di transizione.
39. Procedimento come da rivendicazione 37 dove il metallo di transizione è il molibdeno.
40. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la concentrazione del catalizzatore nel reattore di idroconversione, definita in base alla concentrazione del metallo o dei metalli presenti, è compresa tra 300 e 20000 ppm.
41. Procedimento come da rivendicazione 40 dove la concentrazione del catalizzatore nel reattore di idroconversione è compresa tra 1000 e 10000 ppm.
42. Procedimento come da rivendicazione 1 dove una frazione della corrente contenente asfalteni, proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA), denominata corrente di spurgo, viene inviata ad una sezione di trattamento con adatto solvente per la separazione del prodotto in una frazione solida e in una frazione liquida dalla quale detto solvente può essere successivamente separato.
43. Procedimento come da rivendicazione 42 dove la corrente di spurgo è in quantità compresa fra il 0,5 ed il 10 % in volume rispetto alla carica fresca.
44. Procedimento come da rivendicazione 43 dove almeno parte della frazione liquida derivante dalla sezione di trattamento dello spurgo viene inviata tal quale oppure dopo essere stata separata dal solvente e/o dopo l'aggiunta di



opportuno flussante alla frazione Fuel Oil.

45. Procedimento come da rivendicazione 44 dove almeno parte della frazione liquida derivante dalla sezione di trattamento dello spurgo viene riciclata al reattore di idrotrattamento (HT) e/o almeno parte della frazione liquida derivante dalla sezione di trattamento dello spurgo viene riciclata all'unità di liquefazione del carbone (CL).
46. Procedimento come da rivendicazione 42 dove il solvente utilizzato nella sezione di trattamento dello spurgo è un solvente aromatico o una miscela di gasoli prodotti nel procedimento stesso o disponibili in raffineria.
47. Procedimento come da rivendicazione 46 dove il solvente aromatico è toluene e/o una miscela di xileni.
48. Procedimento come da rivendicazione 40 dove il rapporto volumetrico solvente / corrente di spurgo varia tra 1 e 10.
49. Procedimento come da rivendicazione 48 dove il rapporto volumetrico solvente/corrente di spurgo varia tra 1 e 5.
50. Procedimento come da rivendicazione 49 dove il rapporto volumetrico solvente/corrente di spurgo varia tra 1,5 e 3,5.
51. Procedimento come da rivendicazioni 42 e 38 dove la frazione solida del prodotto trattato viene inviata ad un ulteriore trattamento di recupero selettivo del metallo o dei metalli di transizione contenuti nel catalizzatore di idrogenazione.
52. Procedimento come da rivendicazione 51 dove il metallo o i metalli di transizione recuperati vengono riciclati al reattore di idrotrattamento (HT).

SB/p

14 NOV. 2003

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO



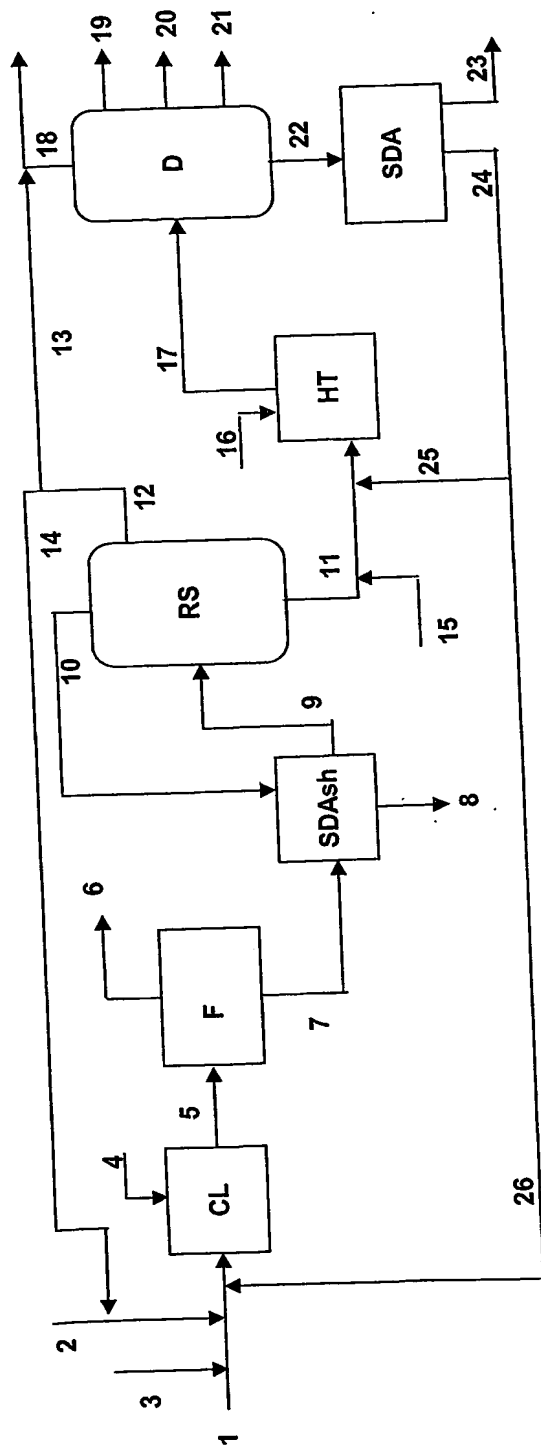


Fig. 1

2003 002207

20

Arjun Beedkar

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**